

XP-002291646

AN - 1981-37448D [21]

CPY - DAIL

DC - E17

FS - CPI

IC - C07C69/54

MC - E10-G02B N01-A

M3 - [01] J2 H7 M283 M210 M232 M260 M313 M314 M332 M331 M321 M343 M380 M391
J271 J272 J273 H711 H722 H723 N000 N340 M510 J0 M520 J013 M530 M540

M720 M416 M902

- [02] H7 H711 H722 H723 J0 J011 J012 J013 J014 J2 J271 J272 J273 L560
M210 M232 M260 M283 M313 M314 M321 M331 M332 M343 M380 M391 M416 M510
M520 M530 M540 M720 M903 N000 N340

PA - (DAIL) DAICEL CHEM INDS LTD

PN - JP56036433 A 19810409 DW198121 000pp

PR - JP19790112562 19790903

XIC - C07C-069/54

AB - JP56036433 In prepn. of glycerol tri(meth)acrylate by reaction of methyl(meth)acrylate with glycerine, use is made of metal Li as catalyst. The catalyst has high activity and removal of the catalyst after reaction is easy. Amt. of Li used is 1×10^{-4} to 10^{-1} power -1 wt.% relative to the reaction system. Amt. of methyl (meth)acrylate used is 6-30% relative to glycerine. The reaction is conducted at 70-110 deg.C. under normal pressure to 200 mmHg. Polymerisation initiator such as phenol cpds., amines, organic sulphur cpds., etc. are used. The by-produced methanol is removed by azeotropic distn.

AW - METHACRYLATE

AKW - METHACRYLATE

IW - GLYCEROL TRI METHO ACRYLATE PRODUCE REACT METHYL METHO ACRYLATE
GLYCEROL PRESENCE LITHIUM CATALYST POLYMERISE INHIBIT

IKW - GLYCEROL TRI METHO ACRYLATE PRODUCE REACT METHYL METHO ACRYLATE
GLYCEROL PRESENCE LITHIUM CATALYST POLYMERISE INHIBIT

NC - 001

OPD - 1979-09-03

ORD - 1981-04-09

PAW - (DAIL) DAICEL CHEM INDS LTD

TI - Glycerol tri:(meth)acrylate prodn. - by reaction of methyl (meth)acrylate with glycerine in presence of lithium catalyst and polymerisation inhibitor

BEST AVAILABLE COPY

⑬ 日本国特許庁 (JP) ⑭ 特許出願公開
⑯ 公開特許公報 (A) 昭56—36433

⑤ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ③ 公開 昭和56年(1981)4月9日
C 07 C 69/54 6556—4H
67/02
// B 01 J 23/04 7624—4G 発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑤4 グリセロールトリ(メタ)アクリレートの製
法

② 特 願 昭54—112562
② 出 願 昭54(1979)9月3日
⑦ 発 明 者 久保雅義
埼玉県入間郡大井町大字西鶴ヶ

岡1211—2
⑦ 発 明 者 井上公夫
埼玉県入間郡大井町大字西鶴ヶ
岡1211—2
⑦ 出 願 人 ダイセル化学工業株式会社
堺市鉄砲町1番地
⑦ 代 理 人 弁理士 古谷馨

明 細 書

1. 発明の名称

グリセロールトリ(メタ)アクリレートの製
法

2. 特許請求の範囲

メチル(メタ)アクリレートとグリセリンと
をエステル交換させてグリセロールトリ(メタ)
アクリレートを製造するに際し、金属リチウム
を触媒として使用することを特徴とするグリセ
ロールトリ(メタ)アクリレートの製法

3. 発明の詳細な説明

本発明は触媒の存在下においてメチル(メタ)
アクリレートとグリセリンとをエステル交換さ
せることによつてグリセロールトリ(メタ)ア
クリレートを製造する方法に関するものである。
尚、本明細書に於いて(メタ)アクリレートは
アクリレート及びメタクリレートを総称するも
のである。

グリセロールトリ(メタ)アクリレートは光
硬化性塗料、光硬化性インク、接着材、シーリ

ング材等の原料として、又塗料の塗膜硬度向上
用の変性剤等として有用な化合物である。

従来、グリセライドの合成法としてはグリセ
リンとカルボン酸との反応又はカルボン酸の無
水物又はハライドとの反応による方法が知られ
ている。しかしカルボン酸との反応においては
 β 位の水酸基の反応性が低いため反応にはかな
り長時間を要し、且つかなり高温を必要とする
ため反応液の着色、重合等の問題がある。又カ
ルボン酸無水物、ハライドを用いた場合、装置
の腐食等もあり、工業的なプロセスとしては問
題がある。

一方、エステル交換による方法では通常のエ
ステル交換触媒を用いても上記と同じ理由で β
位の水酸基のエステル交換は困難であり、トリ
グリセライドの工業的な製造手段は未だ見出さ
れていない。

本発明者らはかかる未開拓の分野であるエス
テル交換による工業的なグリセロールトリ(メ
タ)アクリレートの製法に敢然と挑戦し、鋭意

検討を重ねた結果、エステル交換触媒として金属リチウムが著しい触媒作用を有することを見出し本発明を完成させた。

即ち、本発明はメチル(メタ)アクリレートとグリセリンとをエステル交換させてグリセロールトリ(メタ)アクリレートを製造するに際し、金属リチウムを触媒として使用することを特徴とするグリセロールトリ(メタ)アクリレートの製法である。

本発明に従えば、メチル(メタ)アクリレートとグリセリンとのエステル交換反応を円滑に行うことが出来、エステル交換反応及び目的生成物を蒸留単離する過程で原料であるメチル(メタ)アクリレート及び目的生成物であるグリセロールトリ(メタ)アクリレートを重合損失することもない。又本発明に用いる触媒は反応液に不溶であるため、反応後に残った触媒を容易に分離・除去することが出来、更にこの触媒は反応系に微量の水分が存在していてもその影響は少いため、予め反応系内の水分を完全に

- 3 -

が速くなるため、不都合である。

本発明の一般的実施態様は以下のとおりである。

蒸留塔及び温度計を備えた反応器に所定量のメチル(メタ)アクリレート、グリセリン、重合禁止剤及び触媒を仕込み、常圧又は減圧下で還流を取り乍ら、副生して来るメタノールを塔頂より抜出すことによつて反応を行う。この際、重合を防止するため、必要に応じて塔頂より禁止剤を注入し、反応器に空気又は酸素を吹込む。

本反応の仕込におけるグリセリンに対するメチル(メタ)アクリレートのモル比は約6乃至30が適当である。重合禁止剤としては反応を阻害しない限りいかなる禁止剤でも良く、一般に知られているフェノール類(例えばヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ピロガロール等)、アミン類(例えばジフェニルアミン、フェノチアジン等)、有機硫黄化合物(例えばジチオベンゾイルスルフィド、ジベンジルテトラスルフィド等)等が使用される。重合禁止剤の

- 5 -

特開昭56-36433(2)

除去する必要はない。

本発明で用いられる触媒は金属リチウムであり、意外なことに他のアルカリ金属及び同化合物では殆んど触媒活性を示さないか、(メタ)アクリル基を著しく重合させるため触媒として用いることが出来ない。又、一般に使用されるエステル交換触媒としては硫酸、更にはメチル(メタ)アクリレートとアルコールとのエステル交換触媒としてはアルカリ金属のカルボン酸塩(特開昭54-3007)、シアン化物(特開昭53-6133)、チタン化合物(特開昭49-135916)等が知られているが、本発明者らの実験結果ではこれらの触媒は本反応に対してほとんど又は全く触媒活性を示さなかった。

金属リチウムの使用量は反応系に対して、約 1×10^{-4} 乃至 10^{-1} 重量%である。これが多過ぎる場合には、反応自体、特に問題は無いが殆んど未反応のままに残るため無駄となり、物理的に邪魔となる。又、少過ぎる場合には反応

- 4 -

使用量はメチル(メタ)アクリレートに対して通常約0.1乃至5重量%から選ばれる。

反応圧力は通常常圧乃至200mmHgから選ばれ、反応温度は反応圧力で自ずと決まるが、約70〜110℃程度である。

反応により副生するメタノールはメチル(メタ)アクリレートと共沸するためこれを利用し、系外へ抜出す。本反応は無溶媒でも行うことも出来るが、例えばメチル(メタ)アクリレートとメタノールとの分離を良くする等の目的で、反応系に不活性な汎用の溶剤、例えばベンゼン、トルエン等を加えて行うことも出来る。又、本反応はそのままでも行うことも出来るが、反応初期においては不均一反応であるため、反応液を攪拌することによつて反応速度を著しく加速することが出来る。

反応終了後、必要に応じて反応液を尹過、重合禁止剤の添加を行つた後、過剰のメチル(メタ)アクリレートを公知の方法で留去後、減圧蒸留を行うことにより精製グリセロール(メタ)

- 6 -

アクリレートを得ることが出来る。

以下実施例によつて本発明を詳細に説明する。

実施例 1

10段のオルダシヨウ分留塔、温度計及び毛细管を取付けた1号三口フラスコにメチルメタクリレート450g(4.5モル)、グリセリン46g(0.5モル)、重合禁止剤としてフェノチアジン2.5g及び触媒として金属リチウム0.5g(反応系に対して0.1重量%)を仕込み、マグネチックスターラーで反応液を攪拌しながら500mmHgで還流させた(反応温度は90~100℃)。分留塔上部の温度が下がり出した時点で還流比30:1で留出させた(塔頂温度54~74℃)。2時間後に反応を終了し、反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、グリセリンのメタクリル酸エステルの収率はモノエステル0%、ジエステル6.8%、トリエステル88.2%であつた。

次いで、得られた反応液からロータリーエバポレーターにより減圧下で未反応のメチルメタ

特開昭56-36433(3)

クリレートを留去後減圧蒸留を行い、精製グリセロールトリメタクリレート、123.6g(純度89.0%)を得た。(グリセリンに対する収率83.5%)(沸点113~114℃/0.05mmHg)

実施例 2

メチルメタクリレート575g(5.75モル)、グリセリン23g(0.25モル)、p-メトキシフェノール2.0g、金属リチウム0.05g(反応系に対して0.01重量%)を用いて実施例1と同様な方法で2時間反応を行つた。反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、グリセロールトリメタクリレートの収率は90.0%であつた。

実施例 3

メチルメタクリレート575g(5.75モル)、グリセリン23g(0.25モル)、フェノチアジン2.0g、金属リチウム1g(反応系に対して 2×10^{-4} 重量%)を用いて実施例1と同様な方法で3時間反応を行つた。反応液をガスク

- 7 -

- 8 -

ロマトグラフィーで分析したところ、グリセロールトリメタクリレートの収率は81.0%であつた。

比較例 1~7

金属リチウム0.5gの代りに第1表に示す触媒2.5g(反応系に対して0.5重量%)を用いて実施例1と同様な方法で反応を行つた。2時間後の反応成績は第1表のとうりであつた。

第 1 表

比較例	触 媒	グリセロールトリメタクリレート収率(%)
1	ナトリウム	(反応開始後1時間以内に重合)
2	カリウム	(反応開始後1時間以内に重合)
3	水酸化カリウム	0
4	水酸化リチウム	痕 跡
5	硫 酸	0
6	酢酸カリウム	0
7	チタン酸アトラプナル	0

注：比較例3、5、6、7についてはモノエステル、ジエステルも検出されなかつた。

- 9 -

実施例 4

メチルアクリレート387g(4.5モル)、グリセリン46g(0.5モル)、フェノチアジン3g、及び金属リチウム0.5g(反応系に対して0.12重量%)を用いて実施例1と同様な方法で2時間反応を行つた(反応圧力500mmHg、反応温度70~80℃)。反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところグリセリンのアクリル酸エステルの収率は、モノエステル0%、ジエステル6.6%、トリエステル85.2%であつた。

次いで、実施例1と同様な方法で蒸留を行い、精製グリセロールトリアクリレート101.3g(純度89.1%)を得た。(グリセリンに対する収率79.8%)(沸点118℃/3mmHg)

実施例 5

メチルアクリレート494.5g(5.75モル)、グリセリン23g(0.25モル)、p-メトキシフェノール4g及び金属リチウム0.05g(反応系に対して0.01重量%)を用いて実施

- 10 -

例 4 と同様な方法で 2 時間 反応を行つた。反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところグリセロールトリアクリレートの収率は 86.7 % であつた。

比較例 8 ～ 14

金属リチウムの代りに第 2 表に示す触媒 2.5 g を用いて実施例 4 と同様な方法で反応を行つた。2 時間後の反応成績は第 2 表のとうりであつた。

第 2 表

比較例	触 媒	グリセロールトリアクリレートの収率(%)
8	ナトリウム	(反応開始後 1 時間以内に重合開始)
9	カリウム	(反応開始後 1 時間以内に重合開始)
10	水酸化カリウム	0
11	水酸化リチウム	痕 跡
12	硫 酸	0
13	酢酸カリウム	0
14	チタン酸テトラブチル	0

注：比較例 10、12、13、14 については

特開昭 56-36433(4)

モノエステル、ジエステルも検出されなかつた。

特許出願人 ダイセル株式会社

代 理 人 古 谷 肇

- 1 1 -

- 1 2 -